

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 415 141 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90115281.9**

51 Int. Cl.⁵: **C09K 17/00, C05G 3/00**

22 Anmeldetag: **09.08.90**

30 Priorität: **31.08.89 AT 2050/89**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Chemie Linz Gesellschaft m.b.H.**
St.Peter-Strasse 25
A-4021 Linz(AT)

72 Erfinder: **Pieh, Stefan, Dr.**
Forsthausstrasse 39a
A-4060 Leonding(AT)
Erfinder: **Krammer, Johann**
Mitterleitenweg 8d
A-4040 Linz(AT)

74 Vertreter: **Kunz, Ekkehard, Dr.**
Chemie Holding AG Patentwesen St.
Peter-Strasse 25
A-4021 Linz(AT)

54 **Bodenkonditionierungsmittel.**

57 Verwendung von Copolymerisaten, die aus Acrylamid und/oder Methacrylamid, einem eine Sulfonsäuregruppe enthaltenden, substituierten Acrylamid bzw. Methacrylamid, einer multifunktionellen, wasserlöslichen Vinylverbindung sowie gegebenenfalls carboxylgruppenhaltigen Comonomeren aufgebaut sind, als Bodenkonditionierungsmittel.

EP 0 415 141 A2

BODENKONDITIONIERUNGSMITTEL

Die Erfindung betrifft die Verwendung von sulfonsäuregruppenhaltigen, vernetzten Copolymerisaten auf Basis von Acrylamid oder Methacrylamid, eine Vinylgruppe enthaltenden Sulfonsäuren oder deren Salzen, einen Vinylgruppen enthaltenden Vernetzer, sowie gegebenenfalls carboxylgruppenhaltigen Comonomeren, als Bodenkonditionierungsmittel.

Die Kultivierung von Pflanzen bringt vor allem in sandigen Böden unter ariden oder semiariden Bedingungen große Probleme mit sich. Ein wesentlicher Faktor ist die Wasserhaltekapazität des Bodens, da die Nährstoffaufnahme und die Wurzelbildung der Pflanze entscheidend vom Wasser- bzw. Nährlösungsgehalt des Bodens abhängt. Neben der Wasserversorgung ist auch die Durchlüftung und Sauerstoffversorgung der Wurzeln ein wesentlicher Faktor, der die Entwicklung der Pflanze, insbesondere der Wurzeln, beeinflusst.

Es ist bekannt, dem Boden, vor allem zur Erhöhung der Rückhaltefähigkeit von Wasser oder wäßrigen Lösungen, carboxylgruppenhaltige Copolymerisate zuzusetzen. Derartige Bodenkonditionierungsmittel, die aus einem Copolymerisat von Acrylamid und einem Salz der Acrylsäure, das mit Methylenbisacrylamid vernetzt ist, bestehen, werden beispielsweise in der EPA 72 214 und in der DE-OS 33 44 638 beschrieben. In der EPA 101 253 werden Bodenverbesserungsmittel auf Basis von Polyacrylamiden beschrieben, die keine ionischen Gruppen besitzen.

Der Nachteil der bekannten Bodenkonditionierungsmittel liegt vor allem darin, daß sie entweder eine nicht ausreichend hohe Absorptionskapazität aufweisen, bzw. daß ihre Absorptionskapazität bei Verwendung von salzhaltigen wäßrigen Lösungen an Stelle von reinem Wasser stark absinkt. Eine besonders starke Verminderung der Absorptionskapazität tritt vor allem bei Vorhandensein mehrwertiger Kationen, wie z. B. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} oder Fe^{3+} , auf. Diese Kationen kommen beispielsweise in verschiedenen Böden vor, bzw. sie können Bestandteile von Nährstofflösungen sein. Vor allem in den ariden Trockengebieten ist es notwendig, die Pflanzen auch mit salzhaltigem Wasser, das neben Alkali- und Erdalkalitionen auch mehrwertige Metallionen enthält, zu bewässern.

Ein zusätzlicher Nachteil der bekannten Bodenkonditionierungsmittel liegt ferner darin, daß bei Berechnung mit salzhaltigem Wasser auch ihre Absorptionskapazität für in späteren Berechnungszyklen eingesetztes reines Wasser stark und teilweise irreversibel abnimmt.

Auf die Wechselwirkung zwischen Quellung des Bodenkonditionierungsmittels und chemischer Zusammensetzung bzw. Salinität des Berechnungswassers, wobei Salzkonzentrationen von 2 - 8 g/l möglich sind, wird beispielsweise in J. Sci. Food Agric. 1984(35), Seite 1063 - 1066 bzw. 1985 (36), Seite 789 - 793 hingewiesen.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, die Nachteile der bekannten Bodenkonditionierungsmittel auszuschalten und vor allem ein Bodenkonditionierungsmittel mit hohem Rückhaltevermögen für Wasser und Salzlösungen zu finden, das auch bei wiederholter Absorption von Salzlösungen ein- oder mehrwertiger Kationen sein gutes Rückhaltevermögen für Wasser und Salzlösungen nicht verliert. Unerwarteterweise wurde gefunden, daß Copolymerisate auf Acrylamidbasis, die Sulfonsäuregruppen an Stelle von bzw. zusätzlich zu Carboxylgruppen aufweisen, während vieler Absorptions- und Desorptionszyklen von Wasser und Salzlösungen verwendet werden können und dabei ihr hohes Rückhaltevermögen für Wasser und Salzlösungen beibehalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach die Verwendung von sulfonsäuregruppenhaltigen, vernetzten Copolymerisaten als Bodenkonditionierungsmittel, die aus

- A) 50 bis 94,9 Mol% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
 - B) 5 bis 49,9 Mol% einer eine Vinylgruppe enthaltenden Sulfonsäure oder deren Salz der allgemeinen Formel
- $$\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}_2 - \text{SO}_3\text{M}$$
- worin
- R_1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,
 - R_2 eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 - 6 C-Atomen und
 - M Wasserstoff oder ein einwertiges Kation bedeuten,
 - C) 0,005 bis 0,1 Mol% einer multifunktionellen, wasserlöslichen Vinylverbindung aufgebaut sind, wobei die Polymerkomponente B von 0 bis 85 Mol%, bezogen auf den Gehalt an Polymerkomponente B, durch carboxylgruppenhaltige Comonomere ersetzt sein kann.

Als carboxylgruppenhaltige Comonomere sind beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie deren Salze oder Derivate zu verstehen, wie sie auch gemäß dem Stand der Technik zur Herstellung von Bodenkonditionierungsmitteln verwendet werden. Der Vorteil der Verwen-

derung der erfindungsgemäßen Bodenkonditionierungsmittel ist umso größer, je höher der Gehalt an sulfonsäuregruppenhaltiger Polymerkomponente B im Verhältnis zu den carboxylgruppenhaltigen Comonomeren ist. Andererseits bringt jedoch bereits ein geringer Gehalt an sulfonsäuregruppenhaltiger Polymerkomponente B im Bodenkonditionierungsmittel eine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik.

5 Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Copolymerisaten als Bodenkonditionierungsmitteln, die zu 70 bis 79,9 Mol% aus einer Polymerkomponente A, zu 20 bis 29,9 Mol% aus einer Polymerkomponente B und zu 0,005 bis 0,1 Mol% aus einer Polymerkomponente C aufgebaut sind.

Als Polymerkomponente A ist Acrylamid, als Polymerkomponente B ein Salz der Acrylamidomethylpropansulfonsäure, als Polymerkomponente C Methylenbisacrylamid bevorzugt.

10 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Copolymerisaten mit einer Polymerkomponente A, die aus Acrylamid, einer Polymerkomponente B, die aus einem Salz der Acrylamidomethylpropansulfonsäure und einer Polymerkomponente C, die aus Methylenbisacrylamid besteht.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Copolymerisate gestaltet sich besonders günstig, wenn sie zusätzlich Pflanzennährstoffe enthalten. Als Pflanzennährstoffe kommen alle in der Landwirtschaft gebräuchlichen in Frage. Besonders bevorzugt sind dies Nährstoffe aus der Gruppe der Stickstoff-, Phosphor-, 15 Kalium-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Mangan-, Molybdän- und Borsalze.

Besonders vorteilhaft sind Kultursubstrate zur Aufzucht von Pflanzen, die aus einer Mischung von Erde, Sand, Torf, Perlit, Vermiculit, Baumrinde, Holzspänen, organischem Dünger, Stroh, bzw. einem Gemisch dieser Bestandteile, mit den erfindungsgemäßen Copolymerisaten bestehen. Bevorzugt enthält dieses 20 Kultursubstrat 0,1 bis 10 g/l Copolymerisate.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Konditionierung von Böden, bei dem 0,1 bis 10 g Copolymerisat je 1 Boden zugegeben werden. Die im Boden vorhandenen Copolymerisate werden bevorzugt zyklisch mit in Wasser gelösten Nährstoffen beladen bzw. wiederbeladen. Auf diese Weise ist es möglich, das Copolymerisat sowohl nach Aufnahme der Nährstoffe durch die Wurzeln, als auch nach deren 25 Auswaschen durch Regen, auch im Falle der Beregnung mit salzhaltigem Wasser, in weiteren Beladungszyklen immer wieder mit der Nährstofflösung zu beladen. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Bodenkonditionierungsmittels liegt dabei darin, daß seine Absorptionskapazität für Wasser und für wäßrige Salzlösungen, auch nach Kontakt mit Elektrolytlösungen, insbesondere mit mehrwertigen Kationen, etwa gleich hoch bleibt. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die absorbierten Nährsalze durch Regen viel 30 langsamer ausgewaschen werden als bei Verwendung bekannter Bodenkonditionierungsmittel.

Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Bodenkonditionierungsmittels ist weiters darin zu sehen, daß es insbesondere bei Zumischung zu schweren Böden, diesen eine lockere und luftdurchlässige Struktur verleiht, wodurch die vor allem für ein gutes Wurzelwachstum notwendige gute Durchlüftung und Sauerstoffversorgung ermöglicht wird.

35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Bodenkonditionierungsmittel erfolgt nach bekannten Verfahren, beispielsweise gemäß EP-A1-068 189 durch Copolymerisation von Acrylamid oder Methacrylamid, einer eine Vinylgruppe enthaltenden Sulfonsäure, einer multifunktionellen Vinylverbindung als Vernetzer, sowie gegebenenfalls carboxylgruppenhaltigen Comonomeren in wäßriger Lösung.

In einem bevorzugten Herstellungsverfahren werden der Monomerenlösung bereits vor der Polymerisation 40 Pflanzennährstoffe zugesetzt. Dies bringt den Vorteil einer besonders guten und gleichmäßigen Verteilung der Pflanzennährstoffe im fertigen Copolymerisat.

Herstellung der Copolymerisate:

45

Copolymer A:

In einem 1000 ml Glasreaktor wurden bei 20 °C 239,3 g 50 %ige Acrylamidlösung (1,68 Mol, 90 50 Mol%) und 85,64 g 50 %ige Acrylamidomethylpropansulfonsäure-Na-Lösung (0,19 Mol, 10 Mol%) vorgelegt und anschließend mit 40,3 mg Methylenbisacrylamid (0,00026 Mol, 0,014 Mol%) versetzt. Nach inniger Durchmischung wurde mit Salzsäure ein pH-Wert von 4,95 eingestellt und mit 323 g H₂O verdünnt. Nach 1 Stunde N₂-Spülung erfolgte die Initiierung der Reaktion mit 10,5 mg Na₂S₂O₅ und 21,0 mg (NH₄)₂S₂O₈. Die Reaktion verlief adiabatisch und war nach 2 Stunden abgeschlossen. Das erhaltene Polymergel wurde 55 zerkleinert und bei 80 °C und 1 bar während 16 h getrocknet. Die Wasserspeicherkapazität lag bei 730 g/g Polymer.

Copolymer B:

In einem 1000 ml Glasreaktor wurden bei 20 °C 142,16 g 50 %ige Acrylamidlösung (1 Mol, 60 Mol%) und 305,63 g 50 %ige Acrylamidomethylpropansulfonsäure-Na-Lösung (0,67 Mol, 40 Mol%) vorgelegt und anschließend mit 36 mg Methylenbisacrylamid (0,00023 Mol, 0,014 Mol%) versetzt. Nach inniger Durchmischung wurde mit Salzsäure ein pH-Wert von 4,85 eingestellt und mit 469 g H₂O verdünnt. Nach 1 Stunde N₂-Spülung erfolgte die Initiierung der Reaktion mit 9,4 mg Na₂S₂O₅ und 18,7 mg (NH₄)₂S₂O₈. Die Reaktion verlief adiabatisch und war nach 2 Stunden abgeschlossen. Das erhaltene Polymergel wurde zerkleinert und bei 80 °C und 1 bar während 16 h getrocknet. Die Wasserspeicherkapazität lag bei 800 g/g Polymer.

Copolymer C:

In einem 1000 ml Glasreaktor wurden bei 20 °C 142,16 g 50 %ige Acrylamidlösung (1 Mol, 70 Mol%), 78,68 g 50 %ige Acrylsäure-K-Lösung (0,357 Mol, 25 Mol%) und 35,04 g 50 %ige Acrylamidomethylpropansulfonsäure-K-Lösung (0,071 Mol, 4,97 Mol%) vorgelegt und anschließend mit 87,98 mg Methylenbisacrylamid (0,00057 Mol, 0,04 Mol%) versetzt. Nach Durchmischung wurde mit Salzsäure ein pH-Wert von 4,85 eingestellt und mit 256 g H₂O verdünnt. Nach 1 Stunde N₂-Spülung erfolgte die Initiierung der Reaktion mit 48,9 mg Na₂S₂O₅ und 97,8 mg (NH₄)₂S₂O₈. Die Reaktion verlief adiabatisch und war nach 2 Stunden abgeschlossen. Das erhaltene Polymergel wurde zerkleinert und bei 80 °C und 1 bar während 16 h getrocknet. Die Wasserspeicherkapazität lag bei 700 g/g Polymer.

Copolymer D:

In einem 1000 ml Glasreaktor wurden bei 20 °C 239,3 g 50 %ige Acrylamidlösung (1,68 Mol, 90 Mol%) und 85,64 g 50 %ige Acrylamidomethylpropansulfonsäure-Na-Lösung (0,19 Mol, 10 Mol%) vorgelegt und anschließend mit 40,3 mg Methylenbisacrylamid (0,00026 Mol, 0,014 Mol%) versetzt. Nach Durchmischung wurde mit Salzsäure ein pH-Wert von 4,85 eingestellt und mit 323 g H₂O verdünnt. In dieser Monomerenlösung wurden 3,89 g Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz und anschließend 0,972 g einer Mineralsalzmischung aus 31 % MnSO₄·H₂O, 35,6 % FeSO₄·7H₂O, 21,9 % ZnSO₄·7H₂O und 11,5 % CuSO₄·5H₂O gelöst, worauf der pH-Wert erneut auf 4,85 eingestellt wurde. Nach 1 Stunde N₂-Spülung erfolgte die Initiierung der Reaktion mit 31,2 mg Na₂S₂O₅ und 63,2 mg (NH₄)₂S₂O₈. Die Reaktion verlief adiabatisch und war nach 2 Stunden abgeschlossen. Das erhaltene Polymergel wurde zerkleinert und bei 80 °C und 1 bar während 16 h getrocknet. Die Wasserspeicherkapazität lag bei 700 g/g Polymer.

Vergleichspolymer VA:

In einem 1000 ml Glasreaktor wurden bei 20 °C 142,16 g 50 %ige Acrylamidlösung (1 Mol), 94,39 g 50 %ige Acrylsäure-K-Lösung (0,43 Mol) und 236,6 g H₂O vorgelegt und anschließend mit 110 mg Methylenbisacrylamid (0,0007 Mol) versetzt. Nach Durchmischung wurde mit Acrylsäure ein pH-Wert von 7,0 eingestellt. Nach 1 Stunde N₂-Spülung erfolgte die Initiierung der Reaktion mit 40 mg Na₂S₂O₅ und 81 mg (NH₄)₂S₂O₈. Die Reaktion verlief adiabatisch und war nach 2 Stunden abgeschlossen. Das erhaltene Polymergel wurde zerkleinert und bei 80 °C und 1 bar während 16 h getrocknet. Die Wasserspeicherkapazität lag bei 510 g/g Polymer.

Vergleichspolymer VB:

In einem 1000 ml Glasreaktor wurden bei 20 °C 72,06 g Acrylsäure (1 Mol) und 283,7 g H₂O vorgelegt und unter Rühren langsam mit 46,76 g 90 %iger KOH neutralisiert. Anschließend wurden 23,13 mg Methylenbisacrylamid (0,00015 Mol) zugemischt und mit Acrylsäure ein pH-Wert von 7,0 eingestellt. Nach 1 Stunde N₂-Spülung erfolgte die Initiierung der Reaktion mit 17,9 mg Na₂S₂O₅ und 57 mg (NH₄)₂S₂O₈. Die Reaktion verlief adiabatisch und war nach 2 Stunden abgeschlossen. Das erhaltene Polymergel wurde zerkleinert und bei 80 °C und 1 bar während 16 h getrocknet. Die Wasserspeicherkapazität lag bei 475 g/g Polymer.

Vergleichspolymer VC:

In einem 1000 ml Glasreaktor wurden bei 20 ° C 142,16 g 50 %ige Acrylamidlösung (1 Mol) und 142,16 g H₂O vorgelegt und mit 21,6 mg Methylenbisacrylamid (0,00014 Mol) versetzt. Nach 1 Stunde N₂-Spülung erfolgte die Initiierung der Reaktion mit 5,68 mg Na₂S₂O₅ und 11,37 mg (NH₄)₂S₂O₈. Die Reaktion verlief adiabatisch und war nach 2 Stunden abgeschlossen. Das erhaltene Polymergel wurde zerkleinert und bei 80 ° C und 1 bar während 16 h getrocknet. Die Wasserspeicherkapazität lag bei 120 g/g Polymer.

10 Beispiel 1:

Das erfindungsgemäß verwendete Copolymer A wurde im Vergleich zu den Vergleichspolymeren VA und VB, die auch kommerziell erhältlich sind, auf seine Absorptionskapazität für H₂O und für eine 500 ppm FeCl₃-Lösung untersucht. Dazu wurde das Polymere (Korngröße 0,315 bis 0,5 mm) auf ein Drahtsieb mit 200 mm Durchmesser und 0,25 mm Maschenweite aufgestreut und unter Rühren in die Absorptionslösung getaucht. Nach Beendigung des Quellvorganges wurde das Sieb aus der Flüssigkeit genommen und nach einer Abtropfzeit von 25 min die Gewichtszunahme ermittelt. Die Quellzeiten (in h) sind in Tabelle 1 angeführt. Jedes der 3 Polymere wurde zuerst in H₂O, dann in einer 500 ppm FeCl₃-Lösung und schließlich 7 mal in H₂O gequollen, wobei das Wasser bei jedem der 7 Wasserzyklen erneut wurde.

Aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Absorptionskapazitäten (g H₂O bzw. g Lösung je 1 g Copolymer) ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Copolymer A seine Wasseraufnahmefähigkeit auch nach der Behandlung mit der FeCl₃-Lösung beibehält, während die Vergleichspolymere VA und VB auch nach wiederholter Bewässerung ihre Wasseraufnahmefähigkeit irreversibel verloren haben.

Tabelle 1

Absorptionskapazität in g/g				
	Quellzeit in h	Copolymer A	Vergl. Polymer VA	Vergl. Polymer VB
H ₂ O (1)	15	730	510	475
FeCl ₃ (500 ppm)	15	34	10	14
H ₂ O (2)	3	262	11	16
H ₂ O (3)	3	357	11	17
H ₂ O (4)	15	569	13	18
H ₂ O (5)	3	616	13	18
H ₂ O (6)	3	671	13	18
H ₂ O (7)	15	790	13	18
H ₂ O (8)	3	793	13	18

45 Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurde die Absorptionskapazität für Ca-Salze bestimmt, wobei die Polymere jeweils in 3 Zyklen abwechselnd mit H₂O und einer CaCl₂-Lösung (400 ppm Ca-Ionen) behandelt wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sowohl die Aufnahmefähigkeit für die Ca-Lösung als auch die Wasseraufnahmefähigkeit, sowohl vor als auch jeweils nach einer Behandlung mit der Ca-Lösung, liegen beim erfindungsgemäßen Copolymer weit höher als bei den Vergleichspolymeren.

Tabelle 2

Absorptionskapazität in g/g				
	Quellzeit in h	Copolymer A	Vergl.Polymer VA	Vergl.Polymer VB
H ₂ O	20	730	510	475
1. Ca-Ionen (400 ppm)	18	58	33	23
H ₂ O	20	306	75	6
2. Ca-Ionen (400 ppm)	18	58	29	7
H ₂ O	20	340	68	8
3. Ca-Ionen	18	56	19	6
H ₂ O	20	343	72	7

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 wurde die Absorptionskapazität für eine Lösung von Spurenelementen bestimmt, wobei die Polymere abwechselnd mit H₂O und einer 500 ppm-Spurenelementelösung (27,9 % MnSO₄·H₂O, 12,6 % FeSO₄·7H₂O, 18,9 % CuSO₄·5H₂O, 28,3 % ZnSO₄·7H₂O, 9,2 % Borsäure, 4,0 % Na₂MoO₄) behandelt wurden.

In Tabelle 3 sind die weit besseren Ergebnisse des erfindungsgemäßen Copolymers A, auch nach mehrmaliger wechselweiser Behandlung, jenen der Vergleichspolymere VA und VB gegenübergestellt.

Tabelle 3

Absorptionskapazität in g/g				
	Quellzeit in h	Copolymer A	Vergl.Polymer VA	Vergl.Polymer VB
H ₂ O	18	730	510	475
1. Spurenelemente-Lösung (500 ppm)	2	85	23	7
H ₂ O	18	501	365	12
2. Spurenelemente-Lösung (500 ppm)	20	101	3	11
H ₂ O	22	620	4	1

Beispiel 4:

Analog zu Beispiel 1 wurde die Absorptionskapazität für eine 1200 ppm-Hydroponiklösung mit einem N : P : K-Verhältnis von 1 : 1,5 : 2 und anschließende Behandlung mit H₂O in mehreren Zyklen geprüft.

Zusammensetzung der Hydroponiklösung:

45 g/l Ammoniumnitrat, 100 g/l Kaliumnitrat, 26 g/l Ammoniumhydrogenphosphat, 26 g/l Magnesiumnitrat·6H₂O, 62 g/l Kaliumhydrogenphosphat, 1,5 g/l Eisensulfat·7H₂O, 0,4 g/l Mangansulfat·H₂O, 0,08 g/l Kupfersulfat·5H₂O, 0,01 g/l Kobaltnitrat·7H₂O, 0,25 g/l Borsäure, 5,0 g/l Na-EDTA, 0,08 g/l Zinksulfat·7H₂O, 0,01 g/l Natriummolybdat.

Die Lösung wurde auf eine Konzentration von 1200 ppm verdünnt.

Die Ergebnisse der Absorptionszyklen für das Copolymer A sowie für die Vergleichspolymere VA und VB sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Aufnahmekapazität des Copolymers A ist weitaus höher als

jene der Vergleichspolymere und nimmt im Verlauf der Zyklen sogar zu, während jene der Vergleichspolymere zum Teil drastisch abnimmt.

Tabelle 4

Absorptionskapazität in g/g				
	Quellzeit in h	Copolymer A	Vergl.Polymer VA	Vergl.Polymer VC
H ₂ O	16	730	510	120
1. Hydroponiklösung	16	116	65	28
H ₂ O	5	836	266	23
2. Hydroponiklösung	16	126	57	28
H ₂ O	5	1005	295	25
3. Hydroponiklösung	16	137	42	28
H ₂ O	5	1097	286	26
4. Hydroponiklösung	16	131	38	27

Beispiel 5:

Zur Prüfung der Belastbarkeit mit salinem Wasser wurden die Bodenconditionierungsmittel mit 600 g Sand in einer Menge von 3 g/l Sand vermischt, in Glassäulen von 6 cm Durchmesser 15 cm hoch gefüllt und mit 100 ml Wasser von steigender Salinität (1000 - 6000 ppm), entsprechend einer Beregnungshöhe von 35,4 mm behandelt.

Ionenzusammensetzung im Wasser:

6 % HCO₃⁻, 51,32 % Cl⁻, 8,89 % SO₄²⁻, 19,9 % Na⁺, 1,54 % K⁺, 5,91 % Ca²⁺, 6,45 % Mg²⁺

Die relative Absorptionskapazität in % gegenüber reinem Sand (= 100 %) ist für Mischungen von Sand mit jeweils 3 g Copolymer A, B oder C, sowie Vergleichspolymer VA, VB oder VC pro 1 Liter Sand in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Absorptionskapazität der erfindungsgemäßen Bodenconditionierungsmittel ist weitaus besser.

Tabelle 5

Relative Absorptionskapazität der Böden (%)					
Salinität des Wassers in ppm	1000	2000	3000	4000	6000
3 g A/l	165	157	151	150	149
3 g B/l	193	178	168	161	154
3 g C/l	161	154	145	142	140
3 g VA/l	160	130	119	120	117
3 g VB/l	145	100	100	100	100
3 g VC/l	123	123	121	122	121
Vergl. Boden	100	100	100	100	100

Beispiel 6:

Zum Nachweis des geringeren Auswaschens von Spurenelementen aus erfindungsgemäß konditionierten Böden wurden die Polymere A, B, VA, VB, VC analog zu Beispiel 5 in einer Menge von 3 g/l mit 600 g Sand vermischt und in Glassäulen von 6 cm Durchmesser gefüllt. Anschließend wurden den Säulen 176 mm der in Beispiel 5 beschriebenen Salzlösung mit einem Gehalt von 1000 ppm - zur Simulation einer Beregnung von 176 mm - aufgegeben und unten abgezogen. Anschließend wurde eine Cu-Lösung mit einer Menge von 2 mg/l Boden durch die Säulen geschickt und die Beregnung mit der Salzlösung in mehreren Stufen bis zu einer Beregnungshöhe von weiteren 283 mm fortgesetzt. Für die einzelnen Böden wurde jeweils nach 0, 36, 70, 106, 140, 176, 212, 247 und 283 mm Beregnung jener %Anteil der aufgegebenen Cu-Menge bestimmt, der noch im Boden vorhanden war. Die Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Retention von Cu-Ionen in % der Einsatzmenge									
Beregnung in mm	0	36	70	106	140	176	212	247	283
Vergl. Boden	44,2	8,7	6,6	6,2	6,0	5,8	5,6	5,6	5,6
3 g A/l	57,2	22,9	18,9	17,3	16,0	15,3	14,9	14,4	14,2
3 g B/l	60,6	26,5	24,5	23,5	22,8	22,4	22,2	22,2	22,2
3 g VA/l	52,1	19,1	8,4	4,7	2,7	1,9	1,4	1,0	0,7
3 g VB/l	56,1	19,1	8,9	5,5	4,1	3,8	3,7	3,7	3,7
3 g VC/l	59,2	19,1	12,0	6,9	6,1	5,7	5,5	5,5	5,5

Beispiele 7 und 8:

Das Auswaschen von Spurenelementen durch Beregnung mit Salzwasser aus konditionierten Böden wurde analog zu Beispiel 6 untersucht, wobei jedoch an Stelle einer Cu-Lösung in Beispiel 7 eine Zn-Lösung in einer Menge, die 3,5 mg Zn pro 1 l Boden entsprach und in Beispiel 8 eine Mn-Lösung in einer Menge, die 6,875 g Mn pro 1 l Boden entsprach, den Säulen aufgegeben wurde.

Die %Anteile der nach den einzelnen Beregnungsstufen im Boden zurückbleibenden Zn-, bzw. Mn-Anteile, in Abhängigkeit von der ursprünglich aufgenommenen Menge, sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt.

Tabelle 7

Retention von Zn-Ionen in % der Einsatzmenge									
Beregnung in mm	0	36	70	106	140	176	212	247	283
Vergl. Boden	41,8	7,5	4,7	4,2	3,9	3,5	3,4	3,3	3,2
3 g A/l	57,9	25,0	20,8	18,9	17,3	16,2	15,9	15,5	15,3
3 g B/l	58,8	24,9	21,7	20,5	19,5	18,9	18,5	18,1	17,9
3 g VA/l	50,9	18,1	9,8	6,5	4,7	4,1	3,8	3,6	3,2
3 g VB/l	51,3	15,5	7,3	4,3	3,2	2,9	2,7	2,5	2,3
3 g VC/l	58,0	17,5	11,0	8,8	7,5	6,7	6,5	4,7	3,5

Tabelle 8

Retention von Mn-Ionen in % der Einsatzmenge									
Beregnung in mm	0	36	70	106	140	176	212	247	283
Vergl. Boden	49,9	20,7	11,1	7,5	7,3	7,1	7,0	6,5	6,3
3 g A/l	63,4	36,3	28,4	24,0	20,2	18,1	16,7	15,0	14,2
3 g B/l	63,3	34,7	27,7	24,5	21,7	19,6	18,2	16,8	15,9
3 g VA/l	53,7	23,1	18,0	14,9	12,7	11,0	9,8	8,3	6,9
3 g VB/l	54,6	21,2	18,3	16,6	15,5	14,5	13,8	12,2	11,3
3 g VC/l	60,5	28,5	16,7	11,1	7,7	5,6	4,8	3,9	3,5

Beispiel 9:

Copolymer A wurde mit einer $MnSO_4$, $FeSO_4$ und $CuSO_4$ enthaltenden Lösung so aufgequollen, daß es nach dem Trocknen den selben Gehalt an absorbierten Spurenelementen aufwies wie Copolymer D, bei dem diese Salze bereits vor der Polymerisation in der Monomerenlösung gelöst wurden.

Beide Copolymere wurden analog zu Beispiel 5 mit Sand vermischt, in Glassäulen gefüllt und 8 mal mit salinem Wasser (1000 ppm Salzgehalt) jeweils 36 mm hoch beregnet.

In Tabelle 9 ist der %Anteil des nach den einzelnen Beregnungsschritten im Boden verbleibenden Fe, bezogen auf den Anfangsgehalt des Eisens im konditionierten Boden, zusammengestellt. Die Depotwirkung für Nährstoffe bei Verwendung von Copolymer D ist besser als bei Verwendung von Copolymer A mit durch Diffusion absorbierten Spurenelementen.

Tabelle 9

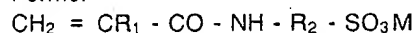
Retention von Fe in % des Anfangsgehaltes								
Beregnungsschritte (je 36 mm)	1	2	3	4	5	6	7	8
3 g D/l	82	72	63	59	56	54	52	51
3 g A + absorb. Spurenelemente/l	64	37	29	25	21	18	16	15

Ansprüche

1. Verwendung von sulfonsäuregruppenhaltigen, vernetzten Copolymerisaten als Bodenconditionierungsmittel, die aus den Polymerkomponenten

A) 50 bis 94,9 Mol% Acrylamid und/oder Methacrylamid,

B) 5 bis 49,9 Mol% einer eine Vinylgruppe enthaltenden Sulfonsäure oder deren Salz der allgemeinen Formel



worin

R_1 Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

R_2 eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 - 6 C-Atomen und

M Wasserstoff oder ein einwertiges Kation bedeuten,

C) 0,005 bis 0,1 Mol% einer mehrfunktionellen, wasserlöslichen Vinylverbindung

aufgebaut sind, wobei die Polymerkomponente B von 0 bis 85 Mol%, bezogen auf den Gehalt an Polymerkomponente B, durch carboxylgruppenhaltige Comonomere ersetzt sein kann.

2. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu 70 bis 79,9 Mol% aus einer Polymerkomponente A, zu 20 bis 29,9 Mol % aus einer Polymerkomponente B und zu

0,005 bis 0,1 Mol% aus einer Polymerkomponente C aufgebaut sind.

3. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkomponente A Acrylamid, die Polymerkomponente B ein Salz der Acrylamidomethylpropansulfonsäure und die Polymerkomponente C Methylenbisacrylamid ist.

5 4. Verwendung von Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisate zusätzlich Pflanzennährstoffe enthalten.

5. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pflanzennährstoffe aus der Gruppe der Stickstoff-, Phosphor-, Kalium-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Mangan-, Molybdän- und Borsalze ausgewählt sind.

10 6. Kultursubstrat zur Aufzucht von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer Mischung von Sand, Torf, Perlit, Vermiculit, Baumrinde, Holzspänen, organischem Dünger, Stroh oder einem Gemisch dieser Bestandteile, mit Copolymerisaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 besteht.

7. Kultursubstrat gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 10 g/l Copolymerisate enthält.

15 8. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der aus den Komponenten A, B und C gemäß Anspruch 1 bestehenden Monomerenlösung vor der Polymerisation Pflanzennährstoffe zugesetzt werden.

9. Verfahren zur Konditionierung von Böden, dadurch gekennzeichnet, daß dem Boden 0,1 bis 10 g/l Copolymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zugegeben wird.

20 10. Verfahren zur Konditionierung von Böden gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das im Boden vorhandene Copolymerisat zyklisch mit in Wasser gelösten Nährstoffen beladen bzw. wiederbeladen wird.

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 415 141 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90115281.9**

(51) Int. Cl.⁵: **C09K 17/00, C05G 3/00,
C05D 9/00**

(22) Anmeldetag: **09.08.90**

(30) Priorität: **31.08.89 AT 2050/89**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(68) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **18.03.92 Patentblatt 92/12**

(71) Anmelder: **Chemie Linz Gesellschaft m.b.H.
St.Peter-Strasse 25
A-4021 Linz(AT)**

(72) Erfinder: **Pieh, Stefan, Dr.
Forsthausstrasse 39a
A-4060 Leonding(AT)
Erfinder: Krammer, Johann
Mitterleitenweg 8d
A-4040 Linz(AT)**

(74) Vertreter: **Kunz, Ekkehard, Dr.
Chemie Holding AG Patentwesen St.
Peter-Strasse 25
A-4021 Linz(AT)**

(54) **Bodenkonditionierungsmittel.**

(57) Verwendung von Copolymerisaten, die aus Acrylamid und/oder Methacrylamid, einem eine Sulfonsäuregruppe enthaltenden, substituierten Acrylamid bzw. Methacrylamid, einer mehrfunktionellen, wasserlöslichen Vinylverbindung sowie gegebenenfalls carboxylgruppenhaltigen Comonomeren aufgebaut sind, als Bodenkonditionierungsmittel.

EP 0 415 141 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 5281

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	GB-A-2 155 975 (MILCHEM) * Seite 2, Zeile 13 - Zeile 56 *** Beispiel 1; Tabelle 1 *** Ansprüche 1-9 **	1-3	C 09 K 17/00 C 05 G 3/00 C 05 D 9/00
Y	US-A-4 440 649 (R.E.LOFTIN) * Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 61 *** Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 25 **	1-3	
A	US-A-4 440 649 (* Spalte 3, Zeile 53 - Zeile 68 *)	5,6	
A	EP-A-0 101 253 (ALLIED COLLOIDS) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 7 *** Seite 4, Zeile 22 - Zeile 28 *** Seite 5, Zeile 6 - Zeile 10 *** Seite 6, Zeile 5 - Zeile 14 **	1-10	
A	WO-A-8 300 498 (UNILEVER) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 15 *** Seite 3, Zeile 1 - Zeile 5 **	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 09 K C 05 G C 05 D
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21 Januar 92	Prüfer BOULON A.F.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			